

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 792.053

N° 1.222.944

Classification internationale :

C 08 g



Polymères greffés et leur procédé de préparation.

Société dite : FARBWERKE HOECHST AKTIENGESellschaft vormals MEISTER LUCIUS & BRÜNING résidant en Allemagne.

Demandé le 14 avril 1959, à 16^h 30^m, à Paris.

Délivré le 25 janvier 1960. — Publié le 14 juin 1960.

(3 demandes déposées en République Fédérale Allemande au nom de la demanderesse : un brevet, le 15 avril 1958; deux brevets additionnels, les 3 juillet et 17 décembre 1958.)

Un polymère greffé est un haut polymère dont la molécule est composée de deux ou plusieurs parties polymères de compositions différentes qui sont liées par des valences principales. On peut obtenir un polymère greffé, par exemple en effectuant la polymérisation d'un monomère en présence d'un polymère défini. Selon la nature du polymère utilisé, le greffage peut se produire soit aux extrémités des chaînes du polymère soit le long des chaînes polymères par les mécanismes connus de transfert de chaîne.

En comparaison des copolymères usuels, les polymères greffés correspondants possèdent des propriétés physiques tout à fait différentes qui leur ont ouvert de nouveaux domaines d'application intéressants.

Extrêmement intéressants sont les polymères greffés à base d'esters vinyliques avec des oxydes de polyalcoylènes ou des polyalcoylène-glycols et leurs dérivés.

On peut obtenir les polymères greffés connus jusqu'à présent avec des oxydes de polyalcoylènes en greffant des oxydes d'alcoylènes monomères sur des polymères ayant des groupes réactifs.

Ainsi, on sait préparer des polymères greffés en faisant agir l'oxyde d'éthylène sur des polymères ayant des hydrogènes actifs, comme la cellulose ou les polyamides.

Le brevet américain n° 2.602.079 en date du 1^{er} juillet 1952 au nom de Melvin De Groote et Bernhard Keiser décrit un procédé en deux stades pour la préparation de polymères oxalcoylés à base d'esters vinyliques.

Dans un premier stade on polymérise dans du xylène, avec du peroxyde de dibenzoyl, par exemple un ester vinylique supérieur tel que le palmitate ou le laurate de vinyle, et dans un deuxième stade après addition de méthylate de sodium, on soumet le polymère dans un autoclave à une oxal-

coylation par introduction d'oxyde d'éthylène à 160° et sous 10 atmosphères.

Ce procédé est compliqué et dangereux et, en outre, peu économique à cause de l'usage de solvants.

Or la demanderesse a trouvé que l'on obtenait d'une manière simple des polymères greffés de composés polymérisables, en particulier d'esters vinyliques et d'esters d'acide acrylique ou méthacrylique, sur des oxydes de polyalcoylènes ou des polyalcoylène-glycols ou des dérivés appropriés de ces composés — uniformément nommés « polyalcoylène-glycols » dans ce qui suit — si l'on dissout des polyalcoylène-glycols appropriés dans le monomère, avec ou sans solvants additionnels, et polymérise dans un récipient convenable en phase homogène après addition d'activeurs à radicaux libres.

Les polyalcoylène-glycols sont facilement solubles dans les monomères mentionnés. Si l'on utilise plus de 10 % en poids de polyalcoylène-glycol, par rapport au monomère, il est recommandé de chauffer faiblement à 30-40° pour accélérer la dissolution. Les solutions obtenues peuvent alors être polymérisées dans des conditions connues. Il peut être avantageux, le cas échéant, d'amorcer la polymérisation dans une partie de la solution par chauffage et d'introduire la solution restante après le commencement de la réaction.

On peut également introduire séparément le polyalcoylène-glycol et le monomère dans le récipient de polymérisation et ne dissoudre le polyalcoylène-glycol dans le monomère que dans le récipient de polymérisation. En outre il est possible d'introduire d'abord la quantité totale de polyalcoylène-glycol, par exemple un polyéthylène-glycol, dans le récipient de polymérisation et d'ajouter ensuite le monomère, de préférence à une température élevée, par exemple à environ 70°.

Il y a intérêt en général à effectuer la polymérisation en présence de gaz inertes, par exemple d'azote, etc.

Il va de soi que l'on peut aussi réaliser la polymérisation de manière continue.

On obtient des polymères transparents comme du verre ou peu opaques qui contiennent de 30 à 100 % en poids du polyalcoylène-glycol utilisé combiné dans le polymère greffé. On peut éliminer du polymère greffé, le polyalcoylène-glycol inaltéré, par exemple par reprécipitations répétées.

Dans beaucoup d'applications industrielles on peut cependant utiliser le produit brut obtenu dans la polymérisation et alors il n'est pas nécessaire d'effectuer une purification.

L'étude chimique des nouveaux produits indique que le greffage des monomères le long des chaînes de polyalcoylène-glycol est déclenché par un mécanisme de transfert de chaîne par radicaux. Pour augmenter la probabilité de transfert il est recommandé de polymériser en phase homogène en l'absence de solvants additionnels.

Les propriétés des polymères greffés produits suivant le procédé de l'invention diffèrent beaucoup des propriétés de purs mélanges de polymères, par exemple d'esters polyvinyliques avec des polyalcoylènes-glycols, par exemple en ce qui concerne le comportement de solutions méthanoliques des polymères greffés ou de mélanges de polymères non greffés avec des polyalcoylène-glycols lors de la précipitation avec de l'eau.

Conviennent comme monomères dans la polymérisation par greffage suivant l'invention, par exemple l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le benzoate de vinyle, les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique avec des alcools aliphatiques à bas poids moléculaire comportant 1-8 atomes de carbone, tels que le méthanol, l'éthanol, le n- ou l'i-propanol, les divers butanols isomères, l'éthyl-hexanol. On peut utiliser les monomères mentionnés soit seuls, soit en mélange les uns avec les autres ou avec d'autres composés copolymérisables comme les acides crotonique, acrylique ou méthacrylique, les maléates ou fumarates tels que le maléate de diméthyle, le fumarate de dibutyle ou l'itaconate de dibutyle.

Comme activateurs on peut utiliser les types usuels, de préférence des activateurs solubles en milieu organique et donnant des radicaux, tels que les peroxydes de diacétyle, de dibenzoyle, de dilauroyle, l' α,α -azodiisobutyronitrile, etc., en une quantité comprise entre 0,01 et environ 10 % et de préférence entre 0,1 et 2 % par rapport au poids du monomère utilisé. Une activation au moyen de catalyseurs redox, par exemple par le système peroxyde de dibenzoyle/benzoïne et/ou par irradiation, est également possible.

La température de réaction dépend du mono-

mère utilisé et du système activateur. En règle générale on travaille à des températures comprises entre 50 et 100°. Si l'on utilise des systèmes redox appropriés on peut également travailler à des températures plus basses et, le cas échéant, à des températures plus élevées et sous pression.

Conviennent comme polyalcoylène-glycols, par exemple les polyéthylène-glycols ayant un poids moléculaire compris entre 106 et plusieurs millions, de préférence entre 1 000 et 30 000. En outre on peut utiliser des polypropylène-glycols et des polymères d'oxydes d'alcoylènes supérieurs. De plus on peut recourir à l'emploi de produits constitués de copolymères et de terpolymères d'oxyde d'éthylène, par exemple avec l'oxyde de propylène, le 1,2-époxybutane, l'oxyde d'isobutylène, des composés de la série aromatique tels que l'oxyde de styrolène.

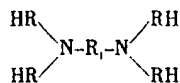
Parmi les copolymères à base, par exemple, d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, conviennent les copolymères dont les comonomères sont répartis statistiquement et aussi les copolymères dans lesquels des segments de polyéthylène-glycol alternent avec des segments plus grands de polypropylène-glycol. Dans le dernier cas on obtient, dans la réaction avec des esters vinyliques et acryliques, une nouvelle classe de composés qui sont des polymères greffés « branchés » et aussi « en blocs ». Pour les définitions des « polymères greffés en blocs » et des « polymères greffés branchés » (Blockpfropfpolymer), (Zweigpfropfpolymer), voir par exemple H. Mark, *Ang. Chemie*, 65, pages 53-56 (1955), et H. Mark, « *Textile Res. Journ.* », 23, page 294 (1953).

Particulièrement intéressants sont les oxydes de polypropylène oxéthylés constitués, par exemple, d'une partie centrale d'oxyde de polypropylène d'un poids moléculaire d'environ 2 000 à 12 000 et dont les deux extrémités ont réagi avec environ 40 à 70 molécules d'oxyde d'éthylène. On peut utiliser une grande proportion de ces produits dans la polymérisation par greffage, par exemple d'esters vinyliques.

Comme dérivés de polyalcoylène-glycols appropriés dans le procédé suivant l'invention on mentionnera les polyalcoylène-glycols dont les groupes hydroxyliques terminaux sont éthérifiés ou estérifiés aux deux extrémités ou à une extrémité seulement avec des composés mono- ou polyfonctionnels, par exemple éthérifiés avec du méthanol ou du butanol, ou estérifiés avec de l'acide acétique, propionique ou butyrique, et qui sont connus, entre autres, comme émulsionnants non ioniques. En outre on peut utiliser des oxydes de polyalcoylènes azotés, tels que :

1° Des composés dont les groupes hydroxyliques terminaux portent comme substituants, soit aux deux extrémités, soit à une extrémité seule-

ment, des amines mono- ou polyfonctionnelles par exemple des composés du type :



où R représente une chaîne d'oxyde d'alcoylène ayant 3 à plus de 2 000 membres, chaîne qui est constituée d'un oxyde d'alcoylène bien défini, par exemple d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou de leurs homologues supérieurs, ou de copolymères d'oxydes d'alcoylènes différents répartis statistiquement ou disposés en blocs alternés et R₁ représente un radical hydrocarboné, par exemple un radical alcoylénique ou arylénique ou un radical mixte aromatique et aliphatique correspondant ;

2° Des composés dont les groupes hydroxyliques terminaux portent comme substituants aux deux extrémités ou à une extrémité, des amides mono- ou polyfonctionnelles d'acides carboxyliques ou sulfoniques, par exemple des composés de formule :



dans laquelle R a la signification donnée ci-dessus et R₂ représente un radical carboxylique ou organo-sulfonique, par exemple le groupe CH³CO- ou C⁶H⁵-SO².

Les oxydes de polyalcoylènes azotés mentionnés sous 1° et 2° peuvent également porter, sur les deux groupes hydroxyliques terminaux du polyalcoylène-glycol, deux substituants différents des types mentionnés ci-dessus ou bien seulement un radical azoté et un des radicaux éthers ou carboxyliques mentionnés plus haut.

Dans le cas de substituants azotés polyfonctionnels, par exemple de diamines telles que l'éthylène-diamine, la propylène-diamine, la butylène-diamine et l'hexaméthylène-diamine, ou dans le cas d'amides dicarboxyliques, plusieurs ou tous les atomes d'hydrogène susceptibles d'être substitués peuvent être remplacés par des radicaux d'oxydes de polyalcoylènes identiques ou différents non seulement par la nature du polyalcoylène-glycol mais encore par leur degré de polymérisation.

Les poids moléculaires des oxydes de polyalcoylènes azotés mentionnés varient entre environ 500 et plusieurs millions et de préférence entre environ 100 et environ 30 000.

En comparaison de purs polymères d'esters vinyliques préparés dans des conditions identiques, les polymères greffés produits à l'aide d'esters vinyliques ont un indice K inférieur (selon Fikentscher, Cellulosechemie, volume 13, page 58, 1932) qui dépend en outre du poids moléculaire du polyalcoylène-glycol utilisé, ainsi que le montre le tableau suivant :

Poids d'acétate de vinyle	Poids d'oxyde de polyalcoylène	Poids moléculaire	Poids d'activer (peroxyde de dibenzoyl)	Indice K (à 1 % dans l'acétate d'éthyle)
parties	parties		parties	
90.....	10 polyéthylène-glycol	25 000	1	56
90.....	10 —	15 000	1	44
90.....	10 —	4 000	1	40
98.....	2 —	4 000	1	44
90.....	10 —	400	1	36
90.....	10 triéthylène-glycol	132	1	32
98.....	1 polypropylène-glycol oxéthylé	4 500	1	51
98.....	1 polypropylène-glycol	2 000	1	46
99.....	—	—	1	55-60
90.....	—	—	1	55

Dans le procédé suivant l'invention on obtient des esters polyvinyliques modifiés qui, selon la nature et la quantité des polyalcoylène-glycols ou de leurs dérivés chimiquement incorporés, possèdent diverses propriétés nouvelles qui sont très intéressantes du point de vue industriel :

a. On obtient, comme le montre le tableau ci-dessus, des esters polyvinyliques modifiés ayant un indice K réduit. Dans l'industrie on réduisait jusqu'à présent l'indice K, dans des procédés de polymé-

sation en masse d'esters vinyliques, avec des régulateurs, de préférence des aldéhydes comme les aldéhydes propionique ou butyrique.

Si l'on veut utiliser des substances de ce genre comme matière de base, par exemple pour des chewing-gums, il est nécessaire d'éliminer soigneusement même les dernières traces d'aldéhydes, car ils provoquent une odeur désagréable même en quantités très minimes. Une telle purification, par exemple par entraînement à la vapeur d'eau, est un

problème assez compliqué et coûteux du point de vue industriel du fait de la consistance résineuse de ces polymères en masse.

Si l'on utilise cependant des polyalcoylène-glycols, de préférence d'un poids moléculaire de 4 000 et moins pour réduire l'indice K, la purification compliquée des produits devient superflue, d'autant plus que les polyéthylène-glycols sont physiologiquement inoffensifs;

b. Dans la polymérisation par greffage de l'acétate de vinyle, par exemple en présence de polyéthylène-glycols ayant de préférence un poids moléculaire de 15 000 et plus, on obtient des acétates de polyvinyle plastifiés intérieurement. On sait qu'une pellicule d'acétate de polyvinyle est très cassante et qu'il est nécessaire, pour de nombreuses applications industrielles, de la rendre plus flexible par addition de plastifiants, par exemple de phtalate de dibutyle. Beaucoup de plastifiants sont malsains physiologiquement et de plus, lorsqu'on en utilise, on s'expose au risque connu de la migration des plastifiants. On peut éviter cet inconvénient par incorporation de polyéthylène-glycols et de composés similaires;

c. Par incorporation d'assez grandes quantités, par exemple de 50 % d'oxyde de polypropylène oxéthylé dans l'acétate de polyvinyle, on obtient des produits qui donnent une solution colloïdale dans de l'eau et qui conviennent bien comme émulsionnants ou dispersants dans la polymérisation en dispersion d'esters vinyliques. Par suite de la proche parenté de la molécule d'émulsionnant avec le dispersant d'une telle dispersion d'ester polyvinylique, la formation de pellicules, qui est essentielle pour l'application de dispersions de ce genre, est remarquablement améliorée;

d. En outre les nouveaux polymères greffés d'esters vinyliques sont très intéressants dans l'industrie textile, par exemple comme agents de finissage ou d'apprêt, comme antistatiques, en outre comme adhésifs et agglutinants dans la préparation du cuir, comme matière de base dans l'industrie des vernis, comme produit de remplacement de la gélatine dans l'industrie photographique ou comme produit pour le soin des cheveux.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans, toutefois, la limiter; les parties s'entendent en poids sauf mention spéciale.

Exemple 1. — Polymérisation par greffage de l'acétate de vinyle avec du polypropylène-glycol d'un poids moléculaire d'environ 2 000.

Dans un flacon en verre à col large approprié, muni d'un bouchon de liège perforé avec réfrigérant à reflux et ampoule à brome on introduit 5 parties d'une solution de :

89 % d'acétate de vinyle;

10 % de polypropylène-glycol (poids moléculaire environ 2 000);

1 % de peroxyde de dibenzoyl, et on chauffe dans un bain-marie à 80° jusqu'à ce que le reflux et la polymérisation aient commencé.

Après l'amorçage de la polymérisation on ajoute encore 95 parties de la solution mentionnée, en 2 heures environ. Peu de temps après la fin de l'addition du monomère, le reflux cesse. Puis on augmente la température du bain à 90° et on maintient cette température pendant deux heures pour compléter la polymérisation. Ensuite on élimine le monomère inaltéré sous un vide par pulsations.

Après avoir refroidi on congèle le polymère en mettant le flacon dans de la neige carbonique, on casse le flacon et on isole le polymère.

On obtient 97 parties d'un polymère greffé que l'on purifie en le dissolvant dans du benzène et en le précipitant dans de l'heptane. Puis on sèche le produit à 40° dans une étuve à vide jusqu'à ce que le poids soit constant. Le produit a un indice K selon Fikentscher de 39 (à 1 % dans l'acétate d'éthyle).

Un acétate de polyvinyle préparé dans des conditions identiques mais en l'absence de l'oxyde de polypropylène a un indice K de 55-60 et un produit préparé avec 1 % de polypropylène-glycol ayant un poids moléculaire d'environ 2 000 a un indice K de 46.

Composition	Polymère greffé	Acétate de polyvinyle de comparaison
Carbone, %.....	55,4	56,2
Hydrogène, %.....	7,0	7,0
Acétyle, %.....	47,9	50,0

Exemple 2. — Polymérisation par greffage de l'acétate de vinyle avec du polyéthylène-glycol d'un poids moléculaire d'environ 4 000.

Dans un flacon en verre muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome on introduit 5-10 parties d'une solution de :

89 parties d'acétate de vinyle;

10 parties de polyéthylène-glycol (poids moléculaire : environ 4 000);

1 partie de peroxyde de dibenzoyl, et on amorce la polymérisation en chauffant sur un bain-marie à 80°.

Lorsque la polymérisation a commencé, on ajoute goutte à goutte le reste de la solution, en deux heures environ. Pour compléter la polymérisation après l'addition du mélange de polymérisation, on augmente la température du bain pendant une-deux heures à 90°. Le reflux cesse alors. Ensuite, on élimine à cette température le monomère inaltéré sous un vide par pulsations,

Après avoir refroidi on congèle le polymère en plaçant le flacon dans de la neige carbonique, on casse le flacon, on isole le produit et on le broie.

On obtient 97 parties d'un polymère greffé transparent comme du verre que l'on dissout dans 3 à 4 fois sa quantité de méthanol et précipite en agitant dans de l'eau. Puis on sépare le polymère par filtration et on le sèche à 40° sous vide. On reprécipite le produit de cette façon à trois reprises.

Le tableau suivant montre les valeurs analytiques du polymère greffé en comparaison avec un acétate de polyvinyle préparé dans des conditions identiques mais sans addition d'oxyde de polyéthylène d'un poids moléculaire d'environ 4 000.

Grandeurs mesurées	Polymère greffé	Acétate de polyvinyle de comparaison
Indice K de Fikentscher. (1 % dans l'acétate d'éthyle) :	40	55-60
Carbone, %.....	55,3	56,2
Hydrogène, %.....	7,1	7,0
Acétylène, %.....	47,0	50,0
Oxéthyle, %..... (Selon P. W. Morgan Ind. Eng. Chem. 18 (1946) page 500).	4,7 (47 % de la quantité utili- sée théorique- ment).	-

Exemple 3. — Polymérisation par greffage de l'acétate de vinyle avec du poly-éthylène-glycol d'un poids moléculaire d'environ 25 000.

Comme décrit aux exemples 1 et 2, on déclenche la polymérisation de 5-10 parties d'une solution de :
89 parties d'acétate de vinyle;

10 parties de polyéthylène-glycol (poids moléculaire : environ 25 000);

1 partie de peroxyde de dibenzoyl,
et on ajoute goutte à goutte le reste de la solution, en deux heures environ.

Une fois l'addition terminée, on augmente la température du bain pendant une-deux heures à 90° pour compléter la polymérisation. Ensuite on élimine le monomère inaltéré sous vide et, par congélation dans de la neige carbonique, on isole le produit polymère sous forme d'un bloc que l'on broie.

On obtient 97 parties d'un polymère greffé transparent comme du verre que l'on dissout dans 3 à 4 fois sa quantité de méthanol et précipite en agitant dans de l'eau. Puis on sépare le polymère par filtration et on le sèche à 40° sous vide. En procédant de cette manière, on reprécipite le produit trois fois.

Si l'on coule une pellicule du polymère greffé, par exemple à partir d'une solution méthanolique,

on obtient une pellicule beaucoup plus flexible qu'une pellicule d'acétate de polyvinyle pur; le polyéthylène-glycol incorporé agit donc comme plastifiant interne.

Grandeurs mesurées	Polymère greffé	Acétate de polyvinyle de comparaison
Indice K selon Fikentscher.	56	-
Carbone, %.....	55	56,2
Hydrogène, %.....	7,4	7,0
Acétylène, %.....	45	50,0
Oxéthyle selon Morgan, %.	7,8 (78 % de la quantité utili- sée théorique- ment).	-

Exemple 4. — Polymérisation par greffage de l'acétate de vinyle avec de l'oxyde de polypropylène oxéthylé d'un poids moléculaire d'environ 6 800, indice OH 16,5.

Dans un flacon en verre à large ouverture muni d'un bouchon de liège perforé avec réfrigérateur à reflux et ampoule à brome, on introduit 5 parties d'une solution de :

84 parties d'acétate de vinyle;

15 parties d'un oxyde de polypropylène oxéthylé ayant un poids moléculaire d'environ 6 800 (avec un noyau d'oxyde de polypropylène ayant un poids moléculaire de 3 000) et un indice OH de 16,5 (la détermination selon Morgan, calculé en OC^2H^4 donne 90,5 %);

1 partie de peroxyde de dibenzoyl,
et on chauffe la solution au bain-marie à 80° jusqu'à ce que le reflux et la polymérisation aient commencé. Après l'amorçage de la polymérisation, on ajoute, au cours d'environ deux heures 95 autres parties de la solution susmentionnée.

Une fois l'addition terminée le reflux s'arrête rapidement. Pour compléter la polymérisation, on augmente la température du bain, pendant plusieurs heures, à 90°, puis on élimine le monomère inaltéré sous un vide par pulsations.

Après avoir refroidi, on retire le bloc du flacon comme décrit à l'exemple 1. On obtient 97-99 parties d'un bloc transparent comme du verre que l'on purifie par dissolutions répétées dans du méthanol et précipitations dans de l'eau. Ensuite on sèche le polymère à 40° dans une étuve à vide jusqu'à ce que le poids soit constant.

Le polymère greffé a un indice K d'environ 40 (selon Fikentscher, 1 % dans de l'acétate d'éthyle). Un polymère en bloc d'acétate de vinyle préparé dans des conditions identiques, mais en absence

d'oxyde de polypropylène oxéthylé a un indice K de 55-57.

Le produit purifié a les valeurs suivantes :

Composition	Polymère greffé	Acétate de polyvinyle de comparaison
Carbone, %.....	55,6 ; 55,5	56,2
Hydrogène, %.....	7,0 ; 7,2	7,2
Acétylène, %.....	43,7	50,0
Oxyde d'éthylène + oxyde de propylène (calculé en OC_2H_5 selon Morgan).	10,1 ; 10,4	—

Exemple 5. — Polymérisation par greffage de l'acétate de vinyle avec l'oxyde de polypropylène oxéthylé ayant un poids moléculaire d'environ 10 000, indice OH environ 11.

On effectue la polymérisation comme décrit à l'exemple 1 avec une solution de :

84 parties d'acétate de vinyle;

15 parties d'oxyde de polypropylène oxéthylé comme défini ci-dessus;

1 partie de peroxyde de dibenzoyl.

On obtient un polymère greffé transparent comme du verre ayant un indice K de 41 environ (selon Fikentscher; 1 % dans de l'acétate d'éthyle). On purifie le polymère greffé par reprécipitation répétée à partir de méthanol et d'eau et on le sèche à 40° sous vide jusqu'à ce que le poids soit constant.

Le produit obtenu a les valeurs analytiques suivantes :

Composition	Polymère greffé	Acétate de polyvinyle de comparaison
Carbone, %.....	55,3 ; 55,5	56,2
Hydrogène, %.....	7,0 ; 7,1	7,0
Acétylène, %.....	43,5	50,0
Oxyde d'éthylène + oxyde de propylène (selon Morgan calculé en OC_2H_5).	8,7 ; 8,5	—

Le tableau suivant donne les valeurs analytiques de polymères greffés préparés dans des conditions identiques à l'aide d'oxyde de polypropylène oxéthylé en fonction de la nature et de la quantité de l'oxyde de polypropylène oxéthylé ajouté.

TABEAU

Type de l'oxyde polypropylène oxéthylé utilisé (teneur en oxéthyle 70-80 %, en poids)	Indice K + 1 %, dans de l'acétate d'éthyle	Carbone	Hydrogène	Teneur en acétylène	Point de ramol- lissement méthode de l'anneau et de la bille	Détermination selon Morgan de la quantité totale d'oxydes d'éthylène et de propylène calculée en OC_2H_5
		%	%	%	°C	%
5 % du type de poids moléculaire d'environ 6 800, indice OH 16,5.	45	55,0 55,2	6,6 6,7	48,4 48,2	133	3,4 3,6
15 % du type de poids moléculaire d'environ 6 800, indice OH 16,5.	40	55,6 55,2	7,2 7,0	43,7	110	10,1 10,4
5 % du type de poids moléculaire d'environ 10 000, indice OH 11.	48	55,5 55,7	7,0 6,9	47,8	129	6,3 6,4
15 % du type de poids moléculaire d'environ 10 000, indice OH 11.	38	55,3 55,5	7,0 7,1	43,5	107	8,7 8,5
Oxyde de polypropylène oxéthylé pur, poids moléculaire d'environ 6 800, indice OH 16,5.	—	55,4 55,4	9,2 9,1	—	—	91,0 90,0
Oxyde de polypropylène oxéthylé pur, poids moléculaire environ 10 000, indice OH 11.	—	55,3 55,2	9,3 9,1	—	—	86 88

Exemple 6. — Polymérisation par greffage d'acétate de vinyle avec de l'oxyde de polypropylène

oxéthylé ayant un poids moléculaire d'environ 5 000, indice OH 23.

On prépare la solution suivante et on la polymérise en la chauffant au bain-marie à 80° :

49 parties d'acétate de vinyle;

50 parties d'oxyde de polypropylène oxéthylé comme défini ci-dessus (oxydes d'éthylène et de propylène selon Morgan calculés en $OC^2H^4 = 90\%$ environ;

1 partie de peroxyde de dibenzoyle.

On chauffe la solution pendant deux heures à une température de bain-marie de 90° et on élimine ensuite le monomère inaltéré sous vide par pulsations. On obtient une résine molle un peu opaque qui se distingue de l'acétate de polyvinyle pur par le fait qu'elle donne une solution colloïdale dans de l'eau.

Si l'on chauffe une solution aqueuse de cette résine à environ 70°, à peu près la moitié de la résine utilisée se sépare d'avec la solution et peut être éliminée. Après avoir séché à la température ambiante sous pression réduite on obtient une résine ayant les valeurs analytiques suivantes :

Teneur en acétyle, 29,6 %;

Teneur en oxydes d'éthylène et de propylène (selon Morgan, calculée en oxyde d'éthylène), 29,5 %

On concentre l'eau-mère sous pression réduite et on la lyophilise. On obtient avec un rendement d'environ 50 % (par rapport à la quantité de résine initialement utilisée) un produit ayant les valeurs suivantes :

Teneur en acétyle, 7,3 %;

Teneur en oxydes d'éthylène et de propylène (selon Morgan, calculée en oxyde d'éthylène), 69,6 %.

La matière isolée de l'eau-mère est, par conséquent, une substance qui consiste surtout en oxyde de polypropylène oxéthylé.

Exemple 7. — Dans un flacon en verre on soumet à une polymérisation en masse la solution suivante, en chauffant au bain-marie :

90 parties de propionate de vinyle;

10 parties de polyéthylène-glycol (poids moléculaire : environ 4 000);

1 partie de peroxyde de benzoyle.

Après avoir poursuivi le traitement comme décrit dans l'exemple 2, on obtient un polymère greffé très mou et collant.

Valeurs analytiques :

Composition	Polymère greffé	Propionate de polyvinyle de comparaison
Indice K (Fikentscher)	47	—
Carbone	59,1	60,0
Hydrogène, %	8,2	8,0
Propionyle, %	51,2	57,0
Oxéthyle (Morgan), %	5,8	—

Exemple 8. — Comme décrit dans l'exemple 1, on soumet à une polymérisation en masse une solution de :

90 parties de benzoate de vinyle;

10 parties de polyéthylène-glycol (poids moléculaire : environ 2 500);

1 partie de peroxyde de dibenzoyle.

On extrait avec de l'eau chaude pendant quatre heures le polymère greffé insoluble et broyé et on sèche le produit extrait, sous vide, à 40°.

Valeurs analytiques :

Composition	Polymère greffé	Benzoate de polyvinyle de comparaison
Carbone, %	69,2	73,0
Hydrogène, %	5,7	5,4
Oxéthyle (Morgan), %	11,0	—

Exemple 9. — On soumet à une polymérisation en masse, comme décrit dans l'exemple 1, une solution de :

90 parties d'acétate de vinyle;

10 parties de nonyl-phénol oxéthylé (poids moléculaire : environ 1 540);

1 partie de peroxyde de dibenzoyle.

On poursuit le traitement d'une manière classique en reprécipitant trois fois la solution méthanolique du polymère greffé dans de l'eau et en séchant ensuite à 40° sous vide.

Valeurs analytiques :

	Polymère greffé	Acétate de polyvinyle de comparaison
Indice K (Fikentscher)	38	—
Carbone, %	55,6	56,2
Hydrogène, %	6,9	7,0
Acétyle, %	47,0	50,0
Oxéthyle (Morgan), %	3,1	—

Exemple 10. — On soumet à une polymérisation en masse, comme décrit à l'exemple 1, une solution de :

90 parties d'acétate de vinyle;

10 parties de polyéthylène-glycol (poids moléculaire : environ 4 000);

1 partie de peroxyde de dilauroyle.

On poursuit le traitement d'une manière classique en reprécipitant trois fois la solution méthanolique dans de l'eau et en séchant ensuite le polymère à 40°, sous vide.

Valeurs analytiques :

	Polymère greffé	Acétate de polyvinyle de comparaison
Indice K (Fikentscher).....	51	—
Carbone, %.....	54,5	56,2
Hydrogène, %.....	7,0	7,0
Acétyle, %.....	47,0	50,0

Exemple 11. — Dans un flacon en verre, on prépare de manière classique, à 80°, un polymère greffé à partir du mélange suivant :

90 parties d'acétate de vinyle;
1 partie de peroxyde de benzoyle;
5 parties de tributyl-phénol condensé avec 20 molécules d'oxyde de propylène.

Après avoir poursuivi le traitement d'une manière classique, on obtient 95 parties d'un produit de polymérisation limpide ayant un indice K de 44,2 que l'on sèche à 40° sous vide jusqu'à ce que le poids soit constant, après dissolution dans du benzène et précipitation dans du heptane. Le produit a un indice d'acétyle de 47,8 ou 46,4 % à l'encontre de 50 % pour l'acétate de polyvinyle pur.

Exemple 12. — On charge un ballon rodé à quatre tubulaires (capacité : 1 litre) muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, avec le mélange suivant :

250 parties d'acétate de méthyle;
195 parties d'acétate de vinyle;
50 parties d'oxyde de polypropylène oxéthylé (poids moléculaire : environ 6 800; indice OH : 16,5);
5 parties de peroxyde de diacétyle dans du phtalate de diméthyle (à environ 28 %).

On chauffe ensuite le mélange au reflux et on le fait bouillir pendant six heures. Au bout de trois heures, la teneur en substances solides s'élève à 45 % et au bout de six heures, à 48 %.

Au bout de six heures, on laisse refroidir le mélange et on le précipite dans de l'eau, puis on sèche le produit pendant cent heures à 40° sous vide. On le reprécipite plusieurs fois en le dissolvant dans de l'acétate de méthyle et en le précipitant dans de l'eau. Ensuite, on sèche le polymère ainsi purifié dans une étuve à vide jusqu'à ce que le poids soit constant. Le polymère a un indice d'acétyle de 43,0 % à l'encontre de 50 % pour l'acétate de polyvinyle pur.

Exemple 13. — On prépare un polymère greffé comme décrit dans l'exemple 1 à partir de :

400 parties d'acétate de vinyle;
32 parties d'acide crotonique;

40 parties de polyéthylène-glycol (poids moléculaire : 4 000);

10 parties de peroxyde de dibenzoyle;
2 parties d'acétaldéhyde.

Le polymère greffé limpide obtenu a un indice K de 27. Un copolymère correspondant produit sans polyéthylène-glycol a un indice K de 30.

Outre les solvants usuels pour des acétates de polyvinyle, ce polymère greffé est soluble dans une solution aqueuse d'ammoniaque.

Exemple 14. — Dans un appareil comme décrit à l'exemple 12, on introduit :

75 parties de méthanol;
90 parties d'acétate de vinyle;
10 parties de polyéthylène-glycol (poids moléculaire : 1 000 000);
3,5 parties de peroxyde de diacétyle dans du phtalate de diméthyle (à environ 28 %).

On fait bouillir le mélange, en agitant, pendant cinq heures avec reflux. Après avoir refroidi, on précipite le produit de réaction dans de l'eau, on essore à la trompe, on lave bien et on sèche à 40° sous vide. En reprécipitant la solution méthanolique avec de l'eau, on peut purifier davantage le polymère greffé.

Le polymère greffé obtenu a un indice K de 42 et il contient 9 % en poids de groupes d'oxéthyle liés.

Exemple 15. — On prépare un polymère greffé comme décrit à l'exemple 1, à partir de :

175 parties d'acétate de vinyle;
25 parties de polyéthylène-glycol dont les groupes hydroxyles terminaux sont combinés avec du di-isocyanate (poids moléculaire : environ 30 000);
2 parties de peroxyde de dibenzoyle.

On purifie le produit en le dissolvant dans du méthanol et en le précipitant dans de l'eau. Après séchage à 40° sous vide, on obtient 192 parties d'un polymère greffé ayant une teneur en acétyle de 42 (acétate de polyvinyle pur = 50 %) et contenant 15,4 % de groupes d'oxéthyle liés.

Exemple 16. — On prépare un polymère greffé comme décrit à l'exemple 2, à partir de :

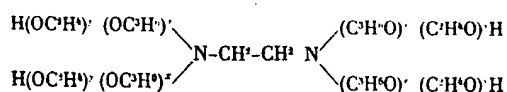
90 parties d'acétate de vinyle;
90 parties de propionate de vinyle;
20 parties de polyéthylène-glycol (poids moléculaire : 4 000);
2 parties de peroxyde de dibenzoyle.

Le polymère greffé, purifié par reprécipitation avec de l'eau à partir d'une solution méthanolique, contient 6 % en poids de groupes d'oxéthyle liés.

Exemple 17. — Dans un flacon en verre approprié à col large, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on chauffe, au bain-marie à 80°, jusqu'à ce que la polymérisation commence, 5 parties d'une solution de :

89 % en poids d'acétate de vinyle;
1 % en poids de peroxyde de dibenzoyle;

10 % en poids d'un oxyde de polypropylène oxéthylé contenant l'azote et ayant la constitution suivante :



$\alpha = 5$; $\gamma = 216$; poids moléculaire : environ 11 000.

Après l'amorçage de la polymérisation, on ajoute, au cours d'environ deux heures, 95 parties de la solution susmentionnée, à la suite de quoi le mélange réactionnel se met à bouillir. L'addition du monomère terminée, on augmente la température du bain à 90°, on maintient cette température pendant deux heures pour compléter la polymérisation et on élimine finalement le monomère inaltéré sous vide par pulsations.

Après avoir refroidi, on congèle le flacon avec le polymère dans de la neige carbonique, on casse le flacon et on isole le polymère. On obtient 95 parties d'un polymère greffé limpide et jaunâtre que l'on purifie par dissolution dans de l'acétone et reprécipitation dans de l'eau et que l'on sèche dans une étuve à vide à 40° jusqu'à ce que le poids soit constant. Le produit a un indice K (selon Fikentscher à 1 % dans de l'acétate d'éthyle) de 45 et une viscosité relative de 1,55 (à 1 % dans de l'acétate d'éthyle). Un acétate de polyvinyle préparé dans des conditions identiques mais sans oxyde de polypropylène oxéthylé contenant de l'azote, a un indice K de 55-60.

Le produit reprécipité trois fois a les valeurs analytiques suivantes :

Composition	Polymère greffé	Acétate de polyvinyle de comparaison
Carbone, %.....	54,7	56,2
Hydrogène, %.....	7,0	7,0
Acétylène, %.....	45,5	50,0
Oxéthyle (Morgan), %.....	7,6	—

Si l'on prépare une pellicule de ce produit elle est flexible alors qu'une pellicule préparée à partir d'acétate de polyvinyle pur ayant le même poids moléculaire ne l'est pas.

Exemple 18. — On introduit dans un ballon rodé à quatre tubulures (capacité : 1 litre) muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, le mélange suivant :

250 parties d'acétate de méthyle;
195 parties d'acétate de vinyle;
50 parties de propylène-glycol azoté et oxéthylé

répondant à la formule donnée dans l'exemple 17;

5 parties de peroxyde de diacétylène dans du phtalate de diméthyle (à environ 30 %),

et on fait bouillir le mélange au reflux pendant quatre heures. Après ce temps de réaction, la teneur en substance solide s'élève à 49,7 %. On laisse refroidir et on précipite le polymère dans de l'eau. Le produit est reprécipité plusieurs fois par dissolution dans de l'acétate de méthyle et précipitation dans de l'eau. Ensuite, on sèche le polymère purifié, à 40°, dans une étuve à vide. On obtient 220 parties d'une résine limpide et jaunâtre ayant un indice d'acétylène de 39,5 % à l'encontre de 50 % pour l'acétate de polyvinyle pur. Le polymère a un indice K de 36,5 (déterminé à 1 % dans de l'acétate d'éthyle) et une teneur en oxyde d'éthylène de 16 %.

Exemple 19. — Dans un flacon en verre approprié à col large, muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux, on chauffe au bain-marie 10 parties d'une solution de :

180 parties d'acrylate de méthyle;

20 parties de polyéthylène-glycol (poids moléculaire : 25 000);

1 partie de peroxyde de dibenzoylène, jusqu'à ce que la polymérisation commence et on ajoute goutte à goutte le reste de la solution au cours d'environ deux heures, à la suite de quoi le mélange bout avec reflux à une température de bain-marie de 80-90°.

Une fois l'addition du monomère terminée, l'ébullition cesse. Pour compléter la polymérisation du mélange réactionnel, on porte ensuite la température du bain-marie pendant encore deux heures à 99°, puis on élimine le monomère inaltéré sous vide par pulsations.

On isole le polymère par congélation dans de la neige carbonique et destruction du flacon. On peut utiliser le produit sous cette forme pour de nombreuses applications industrielles.

Pour débarrasser le polymère greffé du polyéthylène-glycol non lié, on dissout le produit dans de l'acétate de méthyle et on le précipite dans de l'eau, on filtre et on sèche sous vide à 40°. On répète cette opération trois fois et on obtient un polymère greffé limpide ayant les valeurs analytiques suivantes :

	Polymère greffé	Polymère de comparaison sans résidus de polyéthylène-glycol
Indice K (Fikentscher).....	56	50
Indice de saponification.....	570	640

Exemple 20. — On polymérise comme décrit à l'exemple 19 une solution de :

180 parties d'acrylate de méthyle;

20 parties de polyéthylène-glycol (poids moléculaire : 4 000);

1 partie de peroxyde de dibenzoyl.

On purifie le polymère en le dissolvant trois fois dans de l'acétate de méthyle et en le précipitant dans de l'eau. Il a les valeurs analytiques suivantes :

	Polymère greffé	Polymère comparatif sans résidus de polyéthylène- glycol
Indice K.....	41	50
Indice de saponification.....	595	640

RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

1^o Un procédé de préparation de polymères greffés d'esters polyvinyliques, de polyacrylates et de polyméthacrylates, procédé selon lequel on dissout des polyalcoylène-glycols et/ou des dérivés de polyalcoylène-glycols dans des esters vinyliques, des acrylates ou des méthacrylates ou dans des mélanges de ces monomères avec ou sans addition d'autres solvants et on polymérise la solution obtenue avec addition d'activateurs à radicaux libres et/ou irradiation, selon des méthodes classiques.

2^o Des modes d'exécution du procédé sous 1^o présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. On effectue la polymérisation par greffage en présence d'autres composés copolymérisables;

b. On utilise des polyalcoylène-glycols ayant un poids moléculaire supérieur à 1 000;

c. On utilise des copolymères de différents oxydes d'alcoylènes, lesquels copolymères contiennent les oxydes d'alcoylènes soit en distribution statistique, soit en arrangement en blocs;

d. On utilise des polyéthylène-glycols;

e. On utilise des polypropylène-glycols et leurs homologues supérieurs;

f. On utilise des polypropylène-glycols oxéthylés;

g. On utilise des polyalcoylène-glycols dont les groupes hydroxylés terminaux sont estérifiés ou étherifiés avec des composés mono- ou polyfonctionnels;

h. On utilise des polyalcoylène-glycols dont les groupes hydroxylés terminaux portent, aux deux extrémités ou à une extrémité de la chaîne, des amines mono- ou polyfonctionnelles comme substituants;

i. On utilise des polyalcoylène-glycols dont les groupes hydroxylés terminaux portent comme substituants, aux deux extrémités ou à une extrémité de la chaîne, des amides d'acides mono- ou polyfonctionnels.

3^o A titre de produits industriels nouveaux, les produits obtenus selon le procédé spécifié sous 1^o et 2^o, et notamment :

a. Les polymères greffés d'esters polyvinyliques et de polyalcoylène-glycols;

b. Les polymères greffés de polyacrylates et de polyalcoylène-glycols;

c. Les polymères greffés de polyméthacrylates et de polyalcoylène-glycols, et l'application de ces produits dans l'industrie.

Société dite :

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESellschaft
vormals MEISTER LUCIUS & BRÜNING

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.